

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-520880

(P2003-520880A)

(43) 公表日 平成15年7月8日(2003.7.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|---------------------------|------|----------------|---------------|
| C 0 8 J 3/22 | CER | C 0 8 J 3/22 | CER 4 F 0 7 0 |
| | CEZ | | CEZ 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 3/00 | | C 0 8 K 3/00 | |
| C 0 8 L 101/00 | | C 0 8 L 101/00 | |

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2001-553851(P2001-553851)
(86) (22) 出願日 平成13年1月22日(2001.1.22)
(85) 翻訳文提出日 平成14年7月24日(2002.7.24)
(86) 国際出願番号 PCT/FR 0 1 / 0 0 2 0 1
(87) 国際公開番号 WO 0 1 / 0 5 3 3 8 6
(87) 国際公開日 平成13年7月26日(2001.7.26)
(31) 優先権主張番号 0 0 / 0 1 3 6 5
(32) 優先日 平成12年1月24日(2000.1.24)
(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 ロディア・シミ
RHONE-POULENC CHIMI
E
フランス国92512ブーロニュビランケー
ル・セデックス、ケ・アルフォンス・ル・
ガロ26
(72) 発明者 ドミニク ラバル
フランス国 エフ92200 ヌイ スール
セヌ、リュ ド シャルトル、18ビス
(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー及び無機粒子をベースとするマスターバッチの製造方法並びに得られるマスターバッチ

(57) 【要約】

本発明は、有機溶媒中に溶解させたポリマーと有機溶媒中に懸濁させた無機粒子（特に沈降シリカ粒子）とを混合することによる、ポリマー及び無機粒子（特に沈降シリカ粒子）をベースとするマスターバッチの製造方法に関する。本発明はまた、前記方法によって得ることができるマスターバッチにも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒中の溶液状の少なくとも1種のポリマーと有機溶媒中の懸濁液状の無機粒子とを混合することによる、少なくとも1種のポリマー及び無機粒子をベースとするマスターバッチの製造方法。

【請求項2】 混合後に前記有機溶媒を除去することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】 次いで得られた固体に対して最終的な成形工程を実施することを特徴とする、請求項2記載の方法。

【請求項4】 混合後に、前記有機溶媒をポリマーの有機溶液の調製及び／又は無機粒子の有機懸濁液の調製のために再循環することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 ポリマーを溶液状にする有機溶媒と無機粒子を懸濁液状にする有機溶媒とが同一であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 ポリマーの有機溶液が有機溶媒中に固体ポリマーを溶解させることによって得られたもの又は有機溶媒中で対応するモノマーを重合させることによって得られたものであることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 前記ポリマーが -150°C ～ $+300^{\circ}\text{C}$ の範囲、特に -150°C ～ $+20^{\circ}\text{C}$ の範囲のガラス転移温度を有することを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 前記ポリマーがジエンポリマー、好ましくはジエンエラストマーであることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 前記ポリマーが天然ゴム、少なくとも1個の不飽和基を含有する脂肪族又は芳香族モノマーから誘導されるポリマー、ポリビニルアクリレート、シリコーンエラストマー、熱可塑性エラストマー、官能化エラストマー、ハロゲン化ポリマー及びそれらのブレンドから選択されることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項10】 前記ポリマーがSBR、BR及びEPDMから選択される

ことを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項11】 2種の異なるポリマーを用いることを特徴とする、請求項1～10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】 前記無機粒子が次の群：シリカ、アルミナ、アルミノケイ酸塩、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、クレー及びヒドロタルサイト：から選択されることを特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載の方法。

【請求項13】 前記無機粒子がポリマー組成物の補強用の充填剤から成ることを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載の方法。

【請求項14】 ポリマーの有機溶液と混合する前に無機粒子の有機懸濁液に前記無機粒子に官能性を提供する少なくとも1種の有機物質を添加することを特徴とする、請求項1～13のいずれかに記載の方法。

【請求項15】 ポリマーの有機溶液と混合する前に無機粒子の有機懸濁液に少なくとも1種のカップリング剤、少なくとも1種のコーティング剤及び／又は少なくとも1種の酸化防止剤を添加することを特徴とする、請求項14記載の方法。

【請求項16】 有機溶媒中の無機粒子の懸濁液が、該無機粒子の水性の分散体又は懸濁液から、該無機粒子を少なくとも1種の移動剤によって水性相から有機相へと移動させることによって調製されることを特徴とする、請求項1～15記載の方法。

【請求項17】 有機溶媒中の無機粒子の懸濁液が、

(a) 水不混和性の有機溶媒及び該有機溶媒中に部分的に又は完全に可溶な移動剤を無機粒子の水性の分散体又は懸濁液と混合し、この際、前記移動剤は、無機粒子の親水性を低下させてそれらを有機溶媒中に移動させるように添加し、

(b) この無機粒子を含有する有機溶媒を水性相から分離することによって調製されることを特徴とする、請求項16記載の方法。

【請求項18】 前記の無機粒子の水性の分散体又は懸濁液が3～11の範囲のpHを有することを特徴とする、請求項16又は17記載の方法。

【請求項19】 前記移動剤が界面活性剤であることを特徴とする、請求項

17又は18記載の方法

【請求項20】 前記移動剤がイオン性界面活性剤であることを特徴とする、請求項17～19のいずれかに記載の方法。

【請求項21】 前記移動剤がカチオン性又はアニオン性界面活性剤であることを特徴とする、請求項20記載の方法。

【請求項22】 前記移動剤が第4級アミン又は第4級アミン塩であることを特徴とする、請求項21記載の方法。

【請求項23】 前記移動剤がノニオン性界面活性剤であることを特徴とする、請求項17～19のいずれかに記載の方法。

【請求項24】 前記有機溶媒が置換されていてもよい芳香族炭化水素及び脂肪族炭化水素から選択されることを特徴とする、請求項1～23のいずれかに記載の方法。

【請求項25】 前記有機溶媒がキシレン、ベンゼン及びトルエンから選択されることを特徴とする、請求項24記載の方法。

【請求項26】 前記無機粒子が沈降シリカ粒子であることを特徴とする、請求項16～25のいずれかに記載の方法。

【請求項27】 用いられる沈降シリカの水性の分散体又は懸濁液が、該シリカの調製方法の間に得られ、次いで随意に前記懸濁液のpHを7.5～10.5の範囲、特に8～10の範囲の値に調節したものであることを特徴とする、請求項26記載の方法。

【請求項28】 前記沈降シリカがカチオン化処理、好ましくはアルミニウムをドーブすることによるカチオン化処理に付したものであることを特徴とする、請求項26記載の方法。

【請求項29】 用いられる沈降シリカの水性の分散体又は懸濁液が、該シリカの調製方法の間に得られ、次いで随意に前記懸濁液のpHを3～5の範囲の値に調節したものであることを特徴とする、請求項28記載の方法。

【請求項30】 前記の沈降シリカの水性の分散体又は懸濁液が洗浄及び／又は濾過工程を用いることなく得られたものであることを特徴とする、請求項27～29のいずれかに記載の方法。

【請求項31】 無機粒子の水性の分散体又は懸濁液から、この無機粒子をノニオン性界面活性剤から成る又は主要量のノニオン性界面活性剤とイオン性界面活性剤とを含有する混合物から成る少なくとも1種の移動剤によって水性相から有機相へと移動させることによって、前記無機粒子の有機溶媒中の懸濁液を製造する方法。

【請求項32】 (a) 水不混和性の有機溶媒及び該有機溶媒中に部分的に又は完全に可溶な移動剤を無機粒子の水性の分散体又は懸濁液と混合し、この際、前記移動剤は、無機粒子の親水性を低下させてそれらを有機溶媒中に移動させるように添加し、

(b) この無機粒子を含有する有機溶媒を水性相から分離する
請求項31記載の方法。

【請求項33】 請求項1～30のいずれかに記載の方法によって得ることができる、少なくとも1種のポリマーと無機粒子、特に沈降シリカ粒子とをベースとするマスターバッチ。

【請求項34】 ゴム加硫物中における請求項33記載のマスターバッチの使用。

【請求項35】 請求項33記載のマスターバッチから好ましくは密閉式ミキサー中での混合を行なうことなく得られる加硫物。

【請求項36】 請求項33記載のマスターバッチ又は請求項35記載の加硫物をベースとする完成品。

【請求項37】 タイヤカバー、特にタイヤ路面から成る、請求項36記載の完成品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、少なくとも1種のポリマー及び無機粒子をベースとするマスターバッチの製造方法並びに得られるマスターバッチに関し、このマスターバッチは、ゴム加硫物の製造用に、特にタイヤカバー、特にタイヤの壁面及びとりわけ路面、靴底、床被覆、配管、ケーブル、伝動ベルト等の製造のために用いることができる。

【0002】

ポリマー及び充填剤（特にシリカ）をベースとするマスターバッチを製造するための試みは以前から為されてきている（米国特許第3700690号及び同第3840382号の各明細書）。

これまで、マスターバッチを得る方法としては2つの広範なものがあった。

【0003】

第1の方法はいわゆる「物理的」（又は「乾式」マスターバッチ）方法を伴うものであり、これは押出基又は密閉式ミキサー中で原料を機械的に予備混合する単純な操作から成る。この物理的方法はプラスチック産業において広く用いられており、カーボンブラックをベースとする混合物についてある種の混合物の製造によっても用いられている。

【0004】

第2の方法はいわゆる「湿式」（又は「湿式」マスターバッチ）方法を伴うものであり、これはポリマーの水性又は有機性溶液及び充填剤（特にシリカ）の水性懸濁液を混合することから成り（米国特許第4788231号、同第5763388号の各明細書、国際公開WO98/53004号及びWO99/15583号の各パンフレット）、また凝集工程もしばしば用いられる。

【0005】

しかしながら、様々な凝集法から得られるマスターバッチ中のシリカの分散状態はあまり満足できるものではないのが一般的であり、このことは、バンバリータイプの密閉式ミキサー又はこのタイプの密閉式ミキサーに匹敵する分散力を有する押出機中でこれらのマスターバッチを改めて混合することが最低限でも必要

になることを意味する。

【0006】

さらに、この第2の方法に相当する方法は、乳化重合されたエラストマーを用いる場合に優先されるものである。現在、乳化合成されたエマルションは1 μ より大きい寸法、即ちエラストマー／沈降シリカマスターバッチ中の2つの沈降シリカの凝集物の間の理論間隔よりはるかに大きい寸法のラテックスから成るのが一般的である。従って、得られるマスターバッチは、(粒子間の間隔について)分布が均一ではなく、シリカの分散状態が良好ではない。

【0007】

最後に、溶液重合されたエラストマーを用いるいくつかの方法においては、有機溶液(エラストマーについて)を水性懸濁液(例えばシリカについて)と混合する工程が通常用いられ、最終製品の均質性にほとんど貢献しない(フロキュレーション及び乳化現象)。

【0008】

本発明の目的は、マスターバッチを調製するための既知の方法の代替法であって好ましくは上記の欠点を持たないものを提供することである。

【0009】

さらに、例えばバンバリータイプの密閉式ミキサー中での混合工程を用いることなく本発明の方法によって調製することができるマスターバッチから得られる加硫物は、各種特性、特に機械的特性、流動学的特性及び／又は力学的特性について非常に満足できる折衷点を示し、この折衷点は一般的に、特に引張特性の場合においては、少なくとも、ポリマーと無機粒子とを密閉式ミキサー中で混合することを含む慣用の方法において製造される加硫物について得られる特性の折衷点と同じぐらい良好である。

【0010】

かくして、本発明の主題は、少なくとも1種のポリマー及び無機粒子をベースとするマスターバッチの製造方法にあり、この方法は、

・有機溶媒中の溶液状の少なくとも1種のポリマー、即ちポリマーの有機溶液と

・有機溶媒中の懸濁液状の無機粒子、即ち無機粒子の有機懸濁液とを一般的に攪拌しながら混合することによって行なわれる。

【0011】

混合操作の後に、有機溶媒を特に乾燥又は蒸発（例えば水蒸気蒸留）によって除去することができる。また、得られる固体に対する最終的な成形工程を実施することもできる。

【0012】

一般的に、混合工程は10℃～80℃の範囲、例えば15℃～35℃の範囲の温度において実施される。

【0013】

混合操作の後に、有機溶媒は分離後に有機ポリマー溶液の調製工程及び／又は無機粒子の有機懸濁液の調製工程に再循環することができる。

【0014】

ポリマーの有機溶液は、有機溶媒中に固体ポリマーを溶解させることによって得られたものであることができる。しかしながら、有機溶媒中で対応するモノマーを重合させることによって得られたものであるのが好ましい。かくして、溶液重合によって得られたポリマーの1種以上を本発明に従う方法において用いるのが好ましい。

【0015】

さらに、ポリマーを溶液状にする有機溶媒と無機粒子を懸濁液状にする有機溶媒とが同一であるのが有利である。

【0016】

1～30質量％の範囲、特に5～20質量％の範囲、例えば5～15質量％の範囲の無機粒子含有率を有する有機懸濁液を用いるのが一般的である。

【0017】

同様に、用いる有機溶液のポリマー含有率は、5～30質量％の範囲であるのが一般的である。

【0018】

用いる原料の量は、製造されるマスターバッチがポリマー100部当たりに一

一般的に10～150部、好ましくは25～100部、特に40～75部の無機粒子を含有するような量である。

【0019】

本発明において用語「ポリマー」とは、「コポリマー」をも意味するものとする。

【0020】

用いられるポリマーはエラストマーであるのが一般的である。

【0021】

一般的に、最低限でもこのポリマーは -150°C ～ $+300^{\circ}\text{C}$ の範囲、特に -150°C ～ $+20^{\circ}\text{C}$ の範囲のガラス転移温度を有するものである。

【0022】

可能なポリマーとしては、特にジエンポリマー、特にジエンエラストマーを挙げることができる。

【0023】

例えば、天然ゴム、少なくとも1個の不飽和基を含有する脂肪族又は芳香族モノマー（特にエチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン及びスチレン）から誘導されるポリマー、ポリビニルアクリレート、シリコーンエラストマー、熱可塑性エラストマー、官能化エラストマー、ハロゲン化ポリマー並びにそれらのブレンドを挙げることができる。

【0024】

用いられるポリマーは、EPDMであることができる。好ましくは、SBR（スチレン-ブタジエンコポリマー）及び／又はBR（ポリブタジエン）が用いられる。

【0025】

少なくとも2種の異なるポリマーを用いることができる。

【0026】

本発明において用いられる無機粒子は、一般的にはアニオン性のものである。しかしながら、それらを使用前に表面処理、特に例えばアルミナをドーブすることによってカチオン性にする（カチオン化）ような表面処理に付すこともできる

【 0 0 2 7 】

この無機粒子は、シリカ（特に沈降シリカ）、アルミナ、アルミノケイ酸塩、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、クレー及びヒドロタルサイトから選択されるのが一般的である。

【 0 0 2 8 】

本発明において用いられる無機粒子は、既知の充填剤又はポリマー組成物の補強用に用いることができる充填剤から成るのが好ましい。

【 0 0 2 9 】

好ましくは、ポリマーの有機溶液と混合する前に、無機粒子（特に沈降シリカ粒子の場合）の有機懸濁液に、前記無機粒子に官能性を提供する少なくとも1種の有機物質を添加する。特に、カップリング剤、コーティング剤及び／又は酸化防止剤を添加することができる。少なくとも1種のカップリング剤を添加するのが好ましい。

【 0 0 3 0 】

無機粒子の有機懸濁液は、有利には、該無機粒子の水性の分散体又は懸濁液から、該無機粒子を少なくとも1種の移動剤によって水性相から有機相へと移動させることによって調製される。

【 0 0 3 1 】

より特定のには、有機溶媒中の無機粒子の懸濁液は、

(a) 水不混和性の有機溶媒及び移動剤を無機粒子の水性の分散体又は懸濁液と混合し（前記の移動剤は、前記有機溶媒中に部分的に又は好ましくは完全に可溶なものであり、無機粒子の親水性を低下させてそれらを有機溶媒中に移動させるように添加される）、

(b) この無機粒子を含有する有機溶媒を水性相から分離することによって調製される。

【 0 0 3 2 】

特に有利なことに、この移動は、直接的なもの、即ち乾燥工程を必要としないものである。

【0033】

工程(a)においては、最初に前記の水性の分散体又は懸濁液に有機溶媒を添加し、次いで移動剤を添加することができる。

【0034】

しかしながら、工程(a)において、その代わりに、前もって移動剤を導入しておいた水不混和性有機溶媒を無機粒子の水性の分散体又は懸濁液と混合するのが好ましい。かくして、混合の前に移動剤を有機溶媒中に部分的に又は好ましくは完全に溶解させる。

【0035】

工程(a)の混合操作は、攪拌しながら実施するのが一般的である。

【0036】

無機粒子は、無機粒子の表面に付着する移動剤によって水性相から有機相に入り込む。

【0037】

無機粒子の水性の分散体又は懸濁液のイオン力は、例えば0～3の範囲で変化することができる。

【0038】

有機溶媒はむしろ低い極性を有する。かくして、これは、C. M. Hansenによって提唱されている系中において、通常は $10(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ より小さい、例えば $7(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ より小さい極性パラメーター δ_D を有する。

【0039】

無機粒子の水性の分散体又は懸濁液は、移動剤による無機粒子の被覆の最適度合いに対応するpHを有するのが一般的である。かくして、このpHは3～11の範囲であるのが好ましい。このpHは、特に無機粒子が沈降シリカ粒子である場合には、7.5～10.5の範囲、例えば8～10の範囲であることができる。COOPHは、特に無機粒子(例えば沈降シリカ流)を前もってカチオン化処理に付してある場合には、3～5の範囲であることができる。

【0040】

好ましくは、移動剤は、水性相中より有機相中の方が溶解性が高くなければな

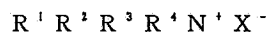
らない。

【0041】

通常用いられる移動剤は、界面活性剤、特にイオン性又はノニオン性界面活性剤、好ましくは少なくとも2個の疎水性鎖を含むものである。

【0042】

例えば無機粒子がアニオン性である場合又はもしもそれらが特定の処理によって全体としてカチオン性にされているならばそれらが依然として十分なアニオン性部位を有する場合には、カチオン性界面活性剤を用いることができる。かくして、移動剤は第4級アミン又は第4級アミン塩であることができる。カチオン性界面活性剤の例としては、次式：



{ここで、 X^- はハロゲンイオン、 $CH_3SO_3^-$ 又は $C_2H_5SO_3^-$ を表わし、

R^1 及び R^2 は同一であっても異なってもよく、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基又はアリール若しくはベンジル基を表わし、

R^3 及び R^4 は同一であっても異なってもよく、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、アリール若しくはベンジル基、又はエチレンオキシド及び/若しくはプロピレンオキシド縮合物 $(CH_2CH_2O)_x - (CH_2CHCH_2O)_y - H$

(ここで、 x 及び y は0～30の範囲であって、共に0であることはない)を表わす}

のアルキルアンモニウム塩を挙げるることができる。

【0043】

特に、メチルトリオクチルアンモニウムクロリドを挙げるることができる。

【0044】

例えば無機粒子が特定の処理(カチオン化)によって、好ましくはアルミニウムをドーピングすることによって、全体としてカチオン性にされている場合には、アニオン性界面活性剤を用いることができる。アニオン性界面活性剤の例としては、次のものを挙げるることができる：

・式 $R-CH(SO_3M)-COOR'$ のアルキルエステルスルホネート

{ここで、 R は $C_8 \sim C_{20}$ 、特に $C_{10} \sim C_{16}$ アルキル基を表わし、 R' は $C_1 \sim C$

、特に $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表わし、Mはアルカリ金属カチオン（特にナトリウム、カリウム及びリチウム）、置換若しくは非置換アンモニウム（メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、ジメチルピペリジニウム等）又はアルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等）の誘導体を表わす）
（このアルキルエステルスルホネートは、メチルエステルスルホネートであるのが好ましく、そのR基は $C_{14} \sim C_{16}$ である）；

・式 $ROSO_3M$ のアルキルサルフェート

（ここで、Rは $C_8 \sim C_{24}$ 、特に $C_{10} \sim C_{18}$ アルキル又はヒドロキシアルキル基を表わし、

Mは水素原子又は上で定義したカチオンを表わす）

並びにそれらのエトキシ化（EO）及び／又はプロポキシ化（PO）誘導体（平均して0.5～30個、特に0.5～10個のEO及び／又はPO単位を有するもの）；

・式 $RCONHR'OSO_3M$ のアルキルアミドサルフェート

（ここで、Rは $C_2 \sim C_{22}$ 、特に $C_8 \sim C_{18}$ アルキル基を表わし、

R'は $C_2 \sim C_3$ アルキル基を表わし、

Mは水素原子又は上で定義したカチオンを表わす）

並びにそれらのエトキシ化（EO）及び／又はプロポキシ化（PO）誘導体（平均して0.5～60個のEO及び／又はPO単位を有するもの）；

・ $C_8 \sim C_{24}$ 、特に $C_{14} \sim C_{20}$ 飽和若しくは不飽和脂肪酸の塩、 $C_8 \sim C_{20}$ アルキルベンゼンスルホネート、 $C_8 \sim C_{22}$ 第1若しくは第2アルキルスルホネート、アルキルグリセロールスルホネート、スルホネート化ポリカルボン酸、パラフィンスルホネート、N-アシル-N-アルキルタウレート、アルキルホスフェート、アルキルイセチオネート、アルキルスクシナメート、アルキルスルホスクシネート、スルホスクシネートのモノエステル若しくはジエステル、N-アシルサルコシネート、アルキルグリコシドのサルフェート、ポリエトキシカルボキシレート、〔そのカチオンはアルカリ金属（特にナトリウム、カリウム又はリチウムである）、置換若しくは非置換アンモニウム（メチルアンモニウム、ジメチルアン

モニウム、トリメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、ジメチルピリジニウム) 残基又はアルカノールアミン (モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等) の誘導体。

【0045】

特にナトリウムジオクチルスルホスクシネートを挙げることができる。

【0046】

随意に、ノニオン性界面活性剤を用いることができる。特に次のものを挙げることができる：

- ・ 5 ～ 25 個のアルキレン単位を含有するポリオキシアルキル化 (特にポリオキシエチル化、ポリオキシプロピル化又はポリオキシブチル化) アルキルフェノール (そのアルキル置換基は $C_8 \sim C_{12}$ である) ；
- ・ グルコサミド、グルカミド又はグリセロールアミド ；
- ・ 1 ～ 25 個のオキシアルキレン (特にオキシエチレン及びオキシプロピレン) 単位を含有するポリオキシアルキレン化 $C_8 \sim C_{12}$ 脂肪族アルコール ；
- ・ プロピレンオキシドとプロピレングリコールとの縮合から得られた化合物とエチレンオキシドとの縮合から得られた生成物 ；
- ・ プロピレンオキシドとエチレンジアミンとの縮合から得られた化合物とエチレンオキシドとの縮合から得られた生成物 ；
- ・ ポリエーテル官能基を有するポリシロキサン ；
- ・ アミンオキシド、例えば ($C_{10} \sim C_{18}$ アルキル) ジメチルアミンオキシド又は ($C_8 \sim C_{12}$ アルコキシ) エチルジヒドロキシエチルアミンオキシド ；
- ・ $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸のアミド ；
- ・ エトキシル化脂肪酸 ；
- ・ エトキシル化脂肪酸アミド ；
- ・ エトキシル化アミン。

【0047】

ノニオン性界面活性剤としては、少なくとも1個の疎水性炭化水素鎖を有するシラン (アルコキシシラン又はクロルシラン) を挙げることができる。

【0048】

用いられる移動剤は、一方で主要量のノニオン性界面活性剤を、他方でイオン性界面活性剤を含有する混合物から成ることもできる。

【 0 0 4 9 】

一般的に、工程 (a) において用いられる移動剤の量は、金属粒子の表面上に単分子層を形成させることを可能にする量である。例えば、特に 7 . 5 ~ 1 0 . 5 の範囲、特に 8 ~ 1 0 の範囲の pH を有する沈降シリカの水性の分散体又は懸濁液の場合には、移動剤の量はシリカの質量に対して 1 0 ~ 2 0 質量 % の範囲、特に 1 2 ~ 1 7 質量 % の範囲にすることができる。

【 0 0 5 0 】

工程 (a) において用いられる水性の分散体又は懸濁液は、1 ~ 3 0 質量 % の範囲、特に 5 ~ 1 5 質量 % の範囲の無機粒子含有率を有することができる。

【 0 0 5 1 】

同様に、工程 (a) において用いられる有機溶媒の容量は、移動後に得られる無機粒子の有機懸濁液が注入可能な状態のままであるようなものにするのが一般的である。

【 0 0 5 2 】

移動剤に加えて、特に水 / 有機溶媒の界面張力を低下させるために、補助界面活性剤を随意に用いることができる。例えば、オクタノール又はノナノールのような重質アルコールを少量用いることができる。

【 0 0 5 3 】

有機溶媒中における無機粒子の分散状態は、少なくとも出発時の水性相中におけるほど良好であるのが好ましい。

【 0 0 5 4 】

無機粒子の水性の分散体又は懸濁液から得られる無機粒子を含有する有機溶媒は、次いで、随意に超音波処理に付すことができる。

【 0 0 5 5 】

本発明において用いられる有機溶媒は、置換されていてもよい芳香族炭化水素及び脂肪族炭化水素から選択される。特にキシレン、ベンゼン及びトルエンを挙げることができる。

【 0 0 5 6 】

本発明において用いられる無機粒子は、沈降シリカ粒子であるのが好ましい。特に、ポリマー媒体、特にエラストマー中での分散性が高い沈降シリカ粒子が用いられる。

【 0 0 5 7 】

上記のように、沈降シリカはカチオン化処理、好ましくはアルミニウムをドーピングすることによるカチオン化処理に付したものであることができる。

【 0 0 5 8 】

本発明において用いられる沈降シリカの有機懸濁液を調製する際に好ましく用いられる沈降シリカの水性の分散体又は懸濁液は、該シリカの調製方法の間に得られ、次いで随意に前記懸濁液のpHを移動剤による無機粒子の最適レベルの被覆を得ることを可能にする値に調節したものであるのが好ましい。このpH値は3～11の範囲にするのが好ましい。かくして、これは7.5～10.5の範囲、例えば8～10の範囲にすることができる。また、カチオン化処理に付した沈降シリカの場合には、このpHは3～5の範囲にすることもできる。

【 0 0 5 9 】

さらに、この沈降シリカの水性の分散体又は懸濁液は、好ましいことに、乾燥工程を用いないばかりではなく、洗浄工程及び／又は濾過工程まで用いることなく得られた。これらの工程には緻密化作用があり、これは大抵の場合ポリマー中のシリカの最終的な分散性を損失させてしまうので、このことは本発明の別の利点を構成する。

【 0 0 6 0 】

本発明において用いられる沈降シリカの有機懸濁液を調製する際に好ましく用いられる沈降シリカの水性の分散体又は懸濁液は、ヨーロッパ特許公開第0520862号公報並びに国際公開WO95/09127号、WO95/09128号及びWO98/54090号の各パンフレットに記載された方法から誘導することができる。

【 0 0 6 1 】

本発明において用いることができる沈降シリカ粒子は、 $40 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$

の範囲、特に $50 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のCTAB比表面積を有するものであることができる。かくして、これは $140 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、例えば $140 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることができる。CTAB比表面積は、NT規格T45007（1987年11月、5.12）に従って測定される外表面積である。

【0062】

上に説明した方法によって得ることができる少なくとも1種のポリマー及び無機粒子（特に沈降シリカ粒子）をベースとするマスターバッチは、本発明の別の主題を構成する。このマスターバッチは、粉末の形にあるのが好ましい。

【0063】

無機粒子は、得られるマスターバッチ中での分散性が高いものであるのが好ましい。さらに、この分散性は、最終的な加硫物中において望まれるものとほとんど同一であるのが有利である。

【0064】

本発明はまた、ゴム加硫物中におけるそれらの使用及びこれらのマスターバッチから得られる加硫物にも関する。従って、任意の既知の加硫系を用いることができる。得られる加硫物は、好ましいことに、非常に満足できる特性を有する。

【0065】

本発明はまた、前記マスターバッチ又は前記加硫物をベースとする完成品にも関する。例としては、タイヤカバー、特にタイヤの壁面及びとりわけ踏面、靴底、床被覆、配管、ケーブル及び伝動ベルトを挙げることができる。

【0066】

本発明のさらなる利点は、特に、マスターバッチからの加硫物の製造の際に、
・例えばバンパリー若しくはブラベンダータイプの密閉式ミキサー中での混合工程の時間を有意に短縮することを可能にし、従って混合における経費の節減をもたらすことができるという事実、又は
・さらには密閉式ミキサー中でのこのバッチ混合を排除し、例えば押出機タイプの連続法を達成することさえ可能にし、従って方法を簡単にして能力を増加させることができるという事実

にある。

【 0 0 6 7 】

さらに、混合工程の際に遭遇する熱を伴う方法は、少なくとも制限することができる。例えば、沈降シリカの場合、これは好ましいことにマスターバッチのポリマー中にすでに十分に分散されており、密閉式ミキサー中での混合工程の際にこれを分散させるのに通常必要なエネルギーがより一層低くなる。かくして、このことによって、これまでは密閉式ミキサー中での混合工程の熱変化に対して反応しすぎてしまっていたカップリング剤を使うことが可能になる。

【 0 0 6 8 】

本発明の別の主題は、無機粒子の水性の分散体又は懸濁液から、この無機粒子をノニオン性界面活性剤から成る又は主要量のノニオン性界面活性剤とイオン性界面活性剤とを含有する混合物から成る少なくとも1種の移動剤によって水性相から有機相中に移動させることによって、前記無機粒子の有機溶媒中の懸濁液を製造する方法にある。マスターバッチの製造に関しての無機粒子の水性の分散体又は懸濁液からの無機粒子の有機懸濁液の製造についての上記の説明において記載した条件は、ここでも当てはまる。

【 0 0 6 9 】

以下、実施例によって本発明を説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【 0 0 7 0 】

例 1

この例においては、キシレン中10質量%の沈降シリカの懸濁液を調製した。

【 0 0 7 1 】

(a) 最初に、ヨーロッパ特許公開第0520862号公報の例1において濾過／洗浄工程の直前に得られた沈降シリカの原料に相当する沈降シリカの水性懸濁液を用いた。この水性懸濁液は、沈降シリカを5.7質量%含有し、そのpHは5だった。次いで室温において1M水酸化ナトリウムを添加することによってこの懸濁液のpHを9の値に調節した。

【 0 0 7 2 】

(b) 2番目に、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド3.8gをキシレン316.3gと混合した。

【0073】

(c) 次に、(b)において得られた溶液を滴下漏斗中に注ぎ、次いで(a)において得られた水性懸濁液620gを注いだ。得られた混合物を攪拌した。

【0074】

工程(b)及び(c)は、室温において実施した。

水性相から有機相への沈降シリカの移動は即座であることがわかった。

かくして、キシレン中に沈降シリカを10質量%含有する懸濁液355.2gが回収された。

【0075】

この沈降シリカの懸濁液を次いで出力5のマイクロプローブを備えたVibra Cell VC600超音波プローブ(Sonics & Materials Inc.より販売)中での超音波処理に付した。この処理は、有機懸濁液が過熱されるのを防ぎながら、連続的に15分間実施した。

こうして得られたキシレン中に沈降シリカを10質量%含有する懸濁液を「S」と称する。

【0076】

例 2

【0077】

(a) Si69、即ちビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(Degussa社より販売されている充填剤/ポリマーカップリング剤)2.6gを例1から得られた懸濁液「S」335.8gに添加した。得られた混合物を攪拌した。こうして調製された懸濁液を「S1」と称する。

【0078】

(b) BUNA VSL 5525-0タイプのSBRエラストマー(スチレン-ブタジエンコポリマー)(Bayer社より販売)350gをキシレン1400gに添加した。得られた混合物を密閉容器中で約48時間攪拌した。こうして調製されたキシレン中にSBRを20質量%含有する溶液を「E」と称する。

【0079】

(c) 懸濁液「S1」338.4gを攪拌しながら溶液「E」342.0gと混合した。

【0080】

(d) 得られた生成物を次いで容器中に、蒸発を促進するために空気との接触面積が大きくなるように、注いだ。フード下で一晩放置して有機溶媒を蒸発させた。

【0081】

工程(a)～(d)は、室温において実施した。

工程(d)の後に、SBR100重量部あたりに沈降シリカ50重量部及びSi69カップリング剤4重量部を含有するマスターバッチ(「M1」と称する)が得られた。

【0082】

例3

ロールミル上でマスターバッチ「M1」及び下記の化合物を混合した(示した割合は、マスターバッチ「M1」154重量部あたりの重量部である)。

【0083】

| | |
|-------------------------|-----|
| ジフェニルグアニジン | 1.4 |
| ステアリン酸 | 1.1 |
| 酸化亜鉛 | 1.8 |
| スルフェンアミド ⁽¹⁾ | 1.3 |
| 硫黄 | 1.4 |

((1) : N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)。

【0084】

得られた混合物を次いで170℃において40分間加硫させる。

こうして調製された加硫物を「VM1」と称する。

【0085】

例4

密閉式ミキサー中での混合工程を用いることなくマスターバッチ「M1」から

調製した加硫物「VM1」の機械的特性、特に引張特性（500mm/分）を測定し、慣用のやり方で、即ち密閉式ミキサー中での混合工程を用いて調製した加硫物（「V1」と称する）のものと比較した。

【0086】

（a）加硫物「V1」は、次のようにして調製した。

次のエラストマー組成物（示した割合は重量部である）を用いた。

| | |
|-------------------------|-----|
| SBR ⁽¹⁾ | 100 |
| 沈降シリカ ⁽²⁾ | 50 |
| Si69カップリング剤 | 4 |
| ジフェニルグアニジン | 1.4 |
| ステアリン酸 | 1.1 |
| 酸化亜鉛 | 1.8 |
| スルフェンアミド ⁽³⁾ | 1.3 |
| 硫黄 | 1.4 |

（1）：BUNA VSL 5525-0タイプのスチレン-ブタジエンコポリマー

（2）：（ヨーロッパ特許公開第0520862号公報の例1において得られた沈降シリカの原料から）ヨーロッパ特許公開第0520862号公報の例12から得られた沈降シリカ

（3）：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド。

【0087】

この組成物は、密閉式ミキサー中で熱機械的作用を、2段階で、それぞれの段階の最後に120℃の温度が得られるまで、80回転/分の平均羽根速度で適用することによって調製した。これらの工程の後に、ロールミル上で仕上げ工程を実施した。

得られた混合物を次いで170℃において40分間加硫させた。

【0088】

（b）加硫物「VM1」及び「V1」の特性を以下に与える。測定は、NF規格T46002に従って実施した。

x%モジュラスは、x%引張伸びにおいて測定された応力に相当する。

【 0 0 8 9 】

【 表 1 】

| | VM1 | V1 |
|------------------|-----|-----|
| 100% モジュラス (MPa) | 2.9 | 3.2 |
| 300% モジュラス (MPa) | 17 | 18 |
| 破断点伸び (%) | 310 | 300 |
| 引張強さ (MPa) | 18 | 18 |

【 0 0 9 0 】

本発明に従う加硫物「VM1」は、加硫物「V1」とは違ってその調製が密閉式ミキサー中での混合工程を伴わないのに、非常に満足できる特性の折衷点を示すということがわかる。

【 0 0 9 1 】

例 5

【 0 0 9 2 】

(a) 例1から得られた懸濁液S347.6gに、ダイナシラン、即ちメルカプトプロピルトリエトキシシラン (Degussa社より販売されている充填剤/ポリマーカップリング剤) を添加した。得られた混合物を攪拌した。こうして調製された懸濁液を「S2」と称する。

【 0 0 9 3 】

(b) 懸濁液「S2」348.8gを攪拌しながら、例2において調製された溶液「E」349.0gと混合した。

【 0 0 9 4 】

(c) 得られた生成物を次いで容器中に、蒸発を促進するために空気との接触面積が大きくなるように、注いだ。フード下で一晩放置して有機溶媒を蒸発させた。

【 0 0 9 5 】

工程 (a) ~ (c) は、室温において実施した。

工程(c)の後に、SBR100重量部あたりに沈降シリカ50重量部及びダイナシランカップリング剤1.8重量部を含有するマスターバッチ(「M1」と称される)が得られた。

【0096】

例6

ロールミル上でマスターバッチ「M2」及び次の化合物を混合した(示した割合はマスターバッチ「M2」151.8重量部当たりの重量部である)。

【0097】

| | |
|-------------------------|-----|
| ジフェニルグアニジン | 1.4 |
| ステアリン酸 | 1.1 |
| 酸化亜鉛 | 1.8 |
| スルフェンアミド ⁽¹⁾ | 1.3 |
| 硫黄 | 1.4 |

((1) : N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)。

【0098】

得られた混合物を次いで170℃において40分間加硫させる。

こうして調製された加硫物を「VM2」と称する。

【0099】

密閉式ミキサー中での混合工程を用いることなくマスターバッチ「M2」から調製した加硫物「VM2」の機械的特性、特に引張特性(500mm/分)を測定した。

【0100】

これらの特性を以下に与える。測定(モジュラス、破断点伸び及び引張強さ)は、NF規格T46002に従って実施した。

x%モジュラスは、x%引張伸びにおいて測定された応力に相当する。

【0101】

【表2】

| | VM2 |
|------------------|-------|
| 100% モジュラス (MPa) | 2. 8 |
| 300% モジュラス (MPa) | 12. 6 |
| 破断点伸び (%) | 400 |
| 引張強さ (MPa) | 19 |

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | Intern. d. Application No. PCT/FR 01/00201 |
|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J3/215 C08J3/22 B01D12/00 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J B01D C08K C08L B60C | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) PAJ, WPI Data, EPO-Internal | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 890 600 A (BAYER AG) 13 January 1999 (1999-01-13) claims 1-6 | 33-37 |
| X | DE 198 14 839 A (BAYER AG) 7 October 1999 (1999-10-07) claims 1,2,6-11 | 33-37 |
| X | WO 99 15583 A (VON HELLENS CARL WALTER ;BAYER INC (CA)) 1 April 1999 (1999-04-01) cited in the application claims 1,26,27 | 33-37 |
| X | GB 1 116 207 A (MONSANTO COMPANY) 6 June 1968 (1968-06-06) claims 1,5 examples | 31,32 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" Inter document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 5 April 2001 | | Date of mailing of the international search report 20/04/2001 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Hillebrand, G |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|----------|-----------------|
| Inventor | Application No. |
| | PCT/FR 01/00201 |

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | CA 2 216 062 A (BAYER INC., CA) 19 March 1999 (1999-03-19) claim 1 | 1 |
| A | EP 0 849 320 A (DSM COPOLYMER INC) 24 June 1998 (1998-06-24) claim 1 | 1 |
| A | DE 195 12 551 A (SCHELLER GEORG) 17 October 1996 (1996-10-17) claims 1,7 | 1 |
| A | US 3 700 621 A (BURKE OLIVER W JR) 24 October 1972 (1972-10-24) claim 1 | 1 |
| A | FR 2 588 874 A (RHONE POULENC CHIM BASE) 24 April 1987 (1987-04-24) claim 1 | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern Application No

PCT/FR 01/00201

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| EP 0890600 A | 13-01-1999 | DE 19808746 A JP 11035742 A US 6025415 A | 21-01-1999 09-02-1999 15-02-2000 |
| DE 19814839 A | 07-10-1999 | AU 3519699 A WO 9951673 A EP 1082387 A | 25-10-1999 14-10-1999 14-03-2001 |
| WO 9915583 A | 01-04-1999 | AU 8795798 A BR 9812659 A EP 1021484 A PL 339261 A ZA 9808559 A | 12-04-1999 22-08-2000 26-07-2000 04-12-2000 30-03-1999 |
| GB 1116207 A | 06-06-1968 | BE 662759 A DE 1469788 A FR 1450495 A IL 23376 A US 3354111 A | 20-10-1965 19-12-1968 28-11-1966 25-06-1969 21-11-1967 |
| CA 2216062 A | | NONE | |
| EP 0849320 A | 24-06-1998 | US 5763388 A US 5985953 A AU 4845697 A BR 9706372 A BR 9706373 A CA 2224609 A CN 1197084 A CZ 9704069 A JP 10231381 A PL 323812 A | 09-06-1998 16-11-1999 25-06-1998 15-06-1999 08-06-1999 18-06-1998 28-10-1998 15-07-1998 02-09-1998 22-06-1998 |
| DE 19512551 A | 17-10-1996 | NONE | |
| US 3700621 A | 24-10-1972 | NONE | |
| FR 2588874 A | 24-04-1987 | BR 8605189 A | 28-07-1987 |

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 エレン ラニボワドレアン
フランス国 エフ94220 シャラントン、
ル ボ、リュ ド ラ レピュブリク、25
ビス

(72)発明者 パトリク ド ランティ
フランス国 エフ92340 プール ラ レ
ヌ、リュ ド ラ フォンテヌ グルロ、
41、レズィダンス デュ プティ シャン
ボール

(72)発明者 マルシアル デルエル
フランス国 エフ69390 ミルリ、リュ
デ グレ、3

Fターム(参考) 4F070 AA04 AA05 AA06 AA08 AA16
AA32 AB16 AC14 AC15 AC16
AC20 AC23 AC27 AC32 AC46
AE14 AE28 FA04 FB04 FB05
4J002 AC001 AC011 AC021 AC031
AC081 BB151 BG041 CP031
DE106 DE136 DE146 DE236
DH046 DJ006 DJ016 DJ036
GN00 GN01